

PAT-NO: JP410236011A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10236011 A

TITLE: MASTER FOR HEAT-SENSITIVE STENCIL PRINTING, AND ITS
MANUFACTURE

PUBN-DATE: September 8, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
MORI, TOMIYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOHOKU RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09054085

APPL-DATE: February 21, 1997

INT-CL (IPC): B41N001/24, B32B005/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the tensile strength of a master, and prevent the master from stretching and breaking at the time of printing by a method wherein on one surface of a film, a porous resin film made of a resin, and a porous fiber film made of a fibrous substance, are laminated.

SOLUTION: A resin liquid to form a porous resin film 4, is applied on the surface of a thermoplastic resin film 1, and before the resin film is dried, a porous fibrous film 7 is superposed on the resin liquid surface, and dried, and thus, the porous fibrous film 7 and the porous resin film 4 are laminated. By laminating the porous fibrous film 7 comprising a fibrous substance on the surface of the porous resin film 4 in the process to form the porous resin film

4, in such a manner, in the porous space of the porous fibrous film 7, at least the constituent element of the porous resin film 4 is filled. In addition, between the film 1 and the surface of the porous fibrous film 7 on the film 1 side, the existence of the constituent element 4a of the porous resin film 4 is preferable. By such a method, a fiber mesh due to the porous fibrous film 7 is prevented from developing, and a favorable image quality of high tenacity and tensile strength can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-236011

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int.Cl.⁶

B 41 N 1/24
B 32 B 5/24

識別記号

102
101

F I

B 41 N 1/24
B 32 B 5/24

102
101

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全18頁)

(21)出願番号

特願平9-54085

(22)出願日

平成9年(1997)2月21日

(71)出願人 000221937

東北リコー株式会社

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3
番地の1

(72)発明者 森 富也

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3
番地の1 東北リコー株式会社内

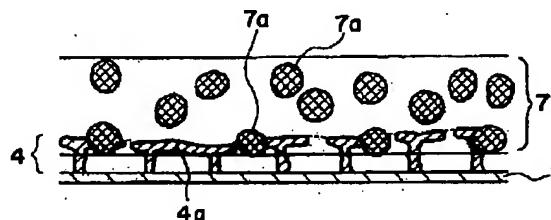
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 マスターの引張り強度を強くし、印刷時のマスターの伸び、切れを防止し、コシが強く、穿孔感度を向上させる支持体を有する感熱孔版印刷用マスターであって、しかも印刷むら(繊維目)がなく、印刷物の裏汚れが少ない感熱孔版印刷用マスター並びにその製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂フィルムの一方の面上に樹脂からなる多孔性樹脂膜及び互いに結合された繊維状物質からなる多孔性繊維膜を積層してなり、しかも該多孔性繊維膜の多孔性空間内に、多孔性樹脂膜の少なくとも一部が含まれている感熱孔版印刷用マスター並びにその製造方法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂フィルムの一方の面上に樹脂からなる多孔性樹脂膜及び互いに結合された纖維状物質からなる多孔性纖維膜を積層してなり、しかも該多孔性纖維膜の多孔性空間内に、多孔性樹脂膜の少なくとも一部が含まれていることを特徴とする感熱孔版印刷用マスター。

【請求項2】 前記熱可塑性樹脂フィルムと前記多孔性纖維膜との間には前記多孔性樹脂膜の部分が介在していることを特徴とする請求項1記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項3】 前記多孔性樹脂膜の溶剤成分の全量が蒸発する前に前記多孔性纖維膜を積層することを特徴とする請求項1又は2記載の感熱孔版印刷用マスターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法に係るものであり、詳しくは、熱可塑性樹脂フィルムに接して設けられる支持体の構造、及びその製造方法に係るものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂フィルム（以降単に「フィルム」ということがある）に、インキ透過性支持体（以降単に「支持体」ということがある）として多孔性薄葉紙などを接着剤で貼りあわせ、且つフィルム表面にサーマルヘッドとのスティック防止のためのスティック防止層を設けた感熱孔版印刷用マスターが知られている。実際に、多孔性薄葉紙としての麻繊維又は麻繊維と合成纖維、木材纖維とを混抄したものにフィルムを接着剤で貼りあわせ、且つフィルム表面にスティック防止層を設けた感熱孔版印刷用マスターが広く用いられている。

【0003】しかし、こうした従来の感熱孔版印刷用マスターでは、フィルムのすぐ上面に纖維からなる支持体が存在するため、（1）纖維の重なった部分とフィルムが接する部分に接着剤が大量に鳥の水かき状に集積し、その部分ではサーマルヘッドによる穿孔が行われにくくなる。また、その部分がインキの通過を妨げ、印刷むらが発生する、（2）纖維自体がインキの通過を妨げ、印刷むらが発生する、等の問題点が残されている。

【0004】こうした点を配慮して幾つかの感熱孔版印刷用マスターが提案されている。例えば、特開平3-193445号公報には、纖度1デニール以下の極細纖維を用いた多孔性薄葉紙からなる支持体が開示されている。これによれば前記（2）の問題点は解決されるが（1）の問題点は残されている。特開昭62-198459号公報には、フィルム上に実質的に閉じた形状の耐熱性樹脂パターンを、グラビア、オフセット、フレキソ等の印刷法を用いて形成する方法が開示されている。しかし、現状の印刷技術ではパターンの線幅が50μm以

2

下の印刷が困難であり、例え出来たとしても生産性が悪く高価である。しかも、一般的には線幅が30μm以上では耐熱性樹脂がサーマルヘッドによる穿孔を妨げ、印刷ムラが発生する。また、特開平4-7198号公報には、水分散性ポリマーとコロイダルシリカのような微粒子の混合液をフィルム表面に塗布、乾燥し多孔質層を形成することによって感熱孔版印刷用マスターを製造し、プリントゴッコ製版機〔理想科学工業（株）製〕）を用いて製版し、EPSON、HG-4800インク（インクジェット方式用）を用いて印刷する方法が開示されているが、この方法により得られる多孔質層は印刷インキの通りが悪く、従来の感熱孔版印刷用インキでは印刷時に十分な濃度が得られず実用的でない。また、この層自体が断熱効果を十分に有しておらず、フィルムの穿孔性に劣る。

【0005】もっとも、特開昭54-33117号公報には、支持体を用いない実質的にフィルムのみからなる印刷用マスターが開示されており、これによれば前記（1）、（2）の問題点は解決されるが、その一方で新たな問題を生じさせている。一つは、フィルムが10μm以下の厚さの場合、その「コシ」（stiffness）が弱く、搬送が困難になることである。この解決方法として、特公平5-70595号公報では、印刷機の版胴周壁部にフィルムが切断されることなく長尺状のまま巻装され、印刷時には版胴の回転とともにフィルム全体も回転する考えが提示されている。しかし、この方法ではフィルム及び着排版ユニットが印刷時には版胴の回転と共に回転するため、回転のモーメントが大きくなり、また重心中心の回転軸からの変位が大きく、これらの解決のために印刷機は重く、大きくしなければならない。また、フィルムが5μm以上の厚さの場合、その熱感度が小さくなり、サーマルヘッドによる穿孔が行われにくくなる。更に、加熱手段からの印加エネルギーがマスターを通してプラテンへ損失する比率が高くなり、その為穿孔に使われるエネルギーが少なく、穿孔されにくくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、第一の目的は、マスターの引張り強度を強くし、印刷時のマスターの伸び、切れを防止する支持体を有する感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法を提供することにある。また、第二の目的は、マスターのコシ（stiffness）を強くし、断熱効果によりフィルムの穿孔感度を向上させる支持体を有する感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法を提供することにある。更に、第三の目的は、印刷むら（纖維目）がなく、印刷物の裏汚れが少ない感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

50

【課題を解決するための手段】本発明者らは、感熱孔版印刷用マスターをいろいろな角度から検討してきた結果、(イ)インキの通過を妨げ、且つサーマルヘッドによる穿孔を妨げる纖維状物質のみからなる支持体は、フィルムの直上になるべくなら存在しないほうが望ましい、(ロ)纖維状物質を有しない支持体であると、マスターは引張り強度が小さく印刷伸びを発生する、(ハ)支持体は望ましくはフィルムとは比較的小さな接点を有しながら、インキの通過を阻害せず、且つ印刷機上での搬送に十分なコシ及び引張り強度を与えるものが望ましい、との研究結果から、感熱孔版印刷用マスターはフィルムの一方の面に樹脂からなる多孔性樹脂膜及び纖維状物質からなる多孔性纖維膜を有したものが望ましことを確かめた。本発明はそれによりなされたものである。

【0008】ここで言う「多孔性樹脂膜」とは、溶剤に溶かした樹脂を析出させ凝結させる等により形成する多孔性の膜で、フィルム上にフィルムを床に例えると図1の多数の天井のあるセルの集合体又は図9の天井のないセルの集合体からなる壁状皮膜、図2の連泡状セルの集合体からなる泡状皮膜、図3～7の粒形状あるいは纖維状の樹脂がくっつきあってできている集合体状皮膜などによって形成される膜を意味している。また、多孔性纖維膜とは、綿、麻などの植物纖維、ポリエスチル、ポリビニアルコールなどの合成纖維等の纖維物質からなる薄葉紙などによって形成されている膜を意味している。そして、多孔性纖維膜を構成する纖維物質は、互いに接着、絡み付き、編み等により結合されている。なお、図1～図7及び図9において、1は熱可塑性樹脂フィルム、4は多孔性樹脂膜、4aは多孔性樹脂膜を構成する構成要素、7は多孔性纖維膜、7aは多孔性纖維膜を構成する構成要素を、それぞれ示す。

【0009】本発明によれば、(1)熱可塑性樹脂フィルムの一方の面上に樹脂からなる多孔性樹脂膜及び互いに結合された纖維状物質からなる多孔性纖維膜を積層してなり、しかも該多孔性纖維膜の多孔性空間内に、多孔性樹脂膜の少なくとも一部が含まれていることを特徴とする感熱孔版印刷用マスター、(2)前記熱可塑性樹脂フィルムと前記多孔性纖維膜との間には前記多孔性樹脂膜の部分が介在していることを特徴とする上記(1)の感熱孔版印刷用マスター、(3)前記多孔性樹脂膜の溶剤成分の全量が蒸発する前に前記多孔性纖維膜を積層することを特徴とする上記(1)又は(2)の感熱孔版印刷用マスターの製造方法、が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の多孔性樹脂膜及び多孔性纖維膜を具備した感熱孔版印刷用マスターの模式断面は、例えば図10で示される。この場合、熱可塑性樹脂フィルム1の一方の面上に樹脂からなる多孔性樹脂膜4及び互いに結合された纖維状物質からなる多孔性纖維膜7を積層してなり、

しかも該多孔性纖維膜7の多孔性空間内に、多孔性樹脂膜4の少なくとも一部が含まれている構成である。図10において、3は多孔性樹脂膜開口部、4aは多孔性樹脂膜を構成する構成要素、7aは多孔性纖維膜を構成する構成要素を、それぞれ示す。

【0011】既述のとおり、本発明における「多孔性樹脂膜」とはフィルム上にフィルムを床に例えると多数の天井のあるセルの集合体又は天井のないセルの集合体などを形成したものである。

10 【0012】セルは閉じた状態でもよいし、その一部が開口していてもよい。開口は乾燥過程での泡の皮膜の破壊などで達成できる。図1～図3で破線のところ、図8でドーナツ状内側のところは開口を表わしている。図9はすべて開口した状態を表わしている。これらの多孔性樹脂膜4は、上記セルの集合体により構成される。なお、図1～図10において、多孔性樹脂膜4を構成する構成要素4aはそれぞれ互いに結合している。

【0013】本発明の感熱孔版印刷用マスターの代表的な構成は、図1～図3及び図10で示されているように、多孔性纖維膜7の多孔性樹脂膜4側の一部の多孔性空間内に多孔性樹脂膜4の一部が含まれている構成である。

【0014】ただ、その変形として、多孔性纖維膜7の多孔性樹脂膜4側の一部の多孔性空間内に多孔性樹脂膜4の全量が含まれている構成(図4)、あるいは多孔性纖維膜7の全域に分布した一部の多孔性空間内に多孔性樹脂膜4の全量が含まれている構成(図5)をとることもできる。

【0015】更に、多孔性纖維膜7の全域に分布した一部の多孔性空間内に多孔性樹脂膜4の一部が含まれている上に、該多孔性纖維膜7と熱可塑性樹脂フィルム1との間に多孔性樹脂膜4の残部が存在する構成(図6)、あるいは多孔性纖維膜7の全域に分布した一部の多孔性空間内に多孔性樹脂膜4の一部が含まれている上に、更に該多孔性纖維膜7と熱可塑性樹脂フィルム1との間、及び該多孔性纖維膜7の表面(即ち熱可塑性樹脂フィルム1の反対面)に多孔性樹脂膜4の残部が存在する構成(図7)をとることもできる。

【0016】なお、前記代表例と図6及び図7で示される多孔性纖維膜7と熱可塑性樹脂フィルム1との間に多孔性樹脂膜4が介在している構成においては、多孔性纖維膜7による纖維目の発生が防止されるという利点がある。

【0017】多孔性樹脂膜4の平均孔径は一般に1μm以上50μm以下、望ましくは2μm以上30μm以下である。平均孔径が1μmに満たない場合には、インキの通過性が悪く、十分なインキ通過量を得るために低粘度インキを用いれば、画像にじみや印刷中に印刷ドラムの側部や巻き取られているマスターの後端から印刷インキがしみ出す現象が発生する。また、多孔性樹脂膜内の空

隙率が低くなることが多く、サーマルヘッドによる穿孔を阻害しやすくなる。平均孔径が $50\mu\text{m}$ を超える場合には多孔性樹脂膜によるインキの抑制効果が低くなり、印刷時に印刷ドラムから印刷用紙へインキが過剰に押し出され、裏汚れやにじみ等の不具合が発生し、平均孔径は小さすぎても大きすぎても良好な印刷品質が得られない。

【0018】多孔性樹脂膜4は、膜の内部及び表面に多数の空隙を持つ構造を有するものであれば良く、該空隙がインキの通過性の点から多孔性膜内において厚さ方向に連続構造であり、且つフィルムを床とした場合に天井方向に貫通しているものが望ましい。但し、多孔性樹脂膜とフィルムとの境界においては、サーマルヘッドによる穿孔を阻害しない範囲で、多孔性樹脂膜4がフィルム1を覆って閉鎖していても良い。サーマルヘッドによる穿孔を阻害しない、フィルム1を覆う多孔性樹脂膜4を構成する樹脂の厚さは、この膜を構成する樹脂の種類、フィルムの熱感度等によって異なるが、一般にはフィルムと合わせた厚みが $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0019】多孔性樹脂膜表面において、真円換算時の直径が $5\mu\text{m}$ 以上の孔の開口面積の合計は全表面積の4~80%、望ましくは10~60%である。該割合が4%未満である場合にはサーマルヘッドによる穿孔やインキの通過が阻害されやすい。また、該割合が80%を超える場合には、多孔性樹脂膜の引張り強度及びコシの強さが低下する。多孔性樹脂膜4は今までの感熱孔版印刷用マスターの多孔性部分とは全く異なる構造を有する。構造体を形成する個体部分は不定形の棒状、球状、枝状体の集合接合体より成り、どのような構造となるかは該樹脂膜の製造条件、例えば樹脂の種類、液の固形分濃度、溶媒の種類、樹脂液付着量、樹脂液乾燥温度、塗布雰囲気温度、同じく湿度等により異なる。

【0020】特に、樹脂液温度、塗布雰囲気温度、同じく湿度の影響は大きい。樹脂液の温度が 10°C 以下であると、本発明の樹脂液はゲル化が発生し易くなり溶液の塗布がにくく、逆に、 30°C を超えると多孔性樹脂膜の形成が難しくなる。従って、塗布雰囲気温度も 10°C 以上、 30°C 以下が好ましい。また、雰囲気の温度が 50% RHを超えるとフィルム表面の水分の吸着量が多くなり、その結果塗布液との濡れ性が低下することによって、多孔性樹脂膜4とフィルム1の接着性に劣るようになる。

【0021】本発明の多孔性樹脂膜4及び多孔性繊維膜7を有してなる支持体を用いた感熱孔版印刷用マスターは、孔版印刷機プリポートVT3820〔(株)リコー製〕とそのインキ(VT600 II, lot no. 960604-22)を用いて印加パルス幅を7%標準状態より長く設定して 20°C 、 60% RH環境中で製版印刷(印刷速度3速)したときに、良好な画像〔印刷画像濃度が $0.7\sim1.3$ 、望ましくは $0.9\sim1.25$

(Macbeth社製 RD914濃度計にて測定)〕が得られるものであり、本発明の多孔性樹脂膜4の構造は特開平4-7198号公報のものとは明らかに異なる。本発明の感熱孔版印刷用マスターにインクジェット方式用インキを用いた場合には、インキ転写量が多くなり過ぎ、にじみが発生し、鮮明な画像が得られない。

【0022】なお、VT600 IIインキ(lot no. 960604-22)の粘度は、粘度計HAAKE CV20でローターPK30-4.0を用いシェアレート20(1/S)で測定した場合に、 20°C で150 Poiseであった。

【0023】また、同じく多孔性樹脂膜表面において、真円換算時の直径が $5\mu\text{m}$ 以上の孔の開口面積の合計は全開口面積の50%以上、望ましくは70%以上である。該割合が50%未満である場合には、サーマルヘッドによる穿孔やインキの通過が阻害されやすい。

【0024】支持体としての多孔性樹脂膜4の厚さは、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $6\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である。 $5\mu\text{m}$ に満たない場合は、十分な膜強度が得られにくい上、サーマルヘッドによる穿孔後に穿孔部の背後に多孔性樹脂膜が残りにくく、インキ転写量が制御されずに印刷物の裏汚れが悪くなりやすい。更に、多孔性樹脂膜4でのインキの拡散性が低下し、多孔性繊維膜7による繊維目を発生しやすくなる。また、 $100\mu\text{m}$ を超える場合には、インキの通過性が阻害されやすい。

【0025】多孔性樹脂膜4の平均孔径が $20\mu\text{m}$ 以下である場合、多孔性樹脂膜層の付着層が多い程印刷インキが通りにくくなるので、この層の付着量によってインキの印刷用紙への転写量を制御することができる。

【0026】多孔性樹脂膜の支持体としての付着量は、 $0.5\sim25\text{g}/\text{m}^2$ 、望ましくは $2\text{g}/\text{m}^2\sim15\text{g}/\text{m}^2$ 、特に $2\sim7\text{g}/\text{m}^2$ が望ましい。付着量が $25\text{g}/\text{m}^2$ を越えるとインキの通過を妨げて画質を悪くし、逆に $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 未満では十分な膜強度を得られにくく、更に多孔性繊維膜7との密着性が悪くなる。層の付着層が不均一であると印刷ムラを生じることがあるので、付着量は均一であることが望ましい。

【0027】多孔性樹脂膜4の密度は、通常 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下で、望ましくは $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。密度が $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 未満だと膜の強度が不足し、また膜自体も壊れやすい。逆に、密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、インキの通過を妨げて画質を悪くする。

【0028】本発明の感熱孔版印刷用マスターのコシは、曲げ剛度 5mN 以上(ローレンツエンスティフネステスターによる)であることが望ましい。曲げ剛度が 5mN 未満の場合、感熱孔版印刷用マスターの印刷機上で搬送が困難になることがある。

【0029】本発明において、感熱孔版印刷用マスター

の熱可塑性樹脂フィルム面が開口面積率で20%以上となるように穿孔されたとき、通気性試験機における測定値は $1.0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ ~ $1.57 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ の範囲である。ここでいう、開口面積率とは、感熱孔版印刷用マスターがサーマルヘッド、レーザー、フラッシュランプなどによりベタの製版を施されたときの感熱孔版印刷用マスターのフィルム面での貫通孔の合計面積が、ベタ部の単位面積当たりで占める割合のことである。

【0030】開口面積率が20%を下回ると、画像濃度を確保するためには非常に粘度の低いインキを使用する必要があり、この様なインキでは孔版印刷システムにおいてはベタ部の均一性、或いは細線の再現性が良くなない。

【0031】この場合、通気性が $1.0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ に満たない場合にはインキの通過性が悪く、十分なインキ通過量を得るために低粘度インキを用いれば、画像にじみや印刷中に印刷ドラムの側部や巻装されているマスターの後端から印刷インキがしみ出す現象が発生する。また、多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜内の空隙率が低くなると断熱効果が低下することが多く、サーマルヘッドによる穿孔を阻害しやすくなる。通気性が $1.57 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ を越える場合には、多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜によるインキの抑制効果が低くなり、印刷時に印刷ドラムから印刷用紙表面にインキが過剰に押し出され裏汚れやにじみ等の不具合が発生し、通気性は小さすぎても大きすぎても良好な印刷品質が得られない。

【0032】多孔性樹脂膜は、サーマルヘッドによるフィルムの穿孔をより効果的にするため、その少なくとも一部分、即ちフィルムと接触する多孔性樹脂膜の部分において、 150°C 以下の温度で軟化することが望ましい。なお、膜の孔径、形状、強度、コシ等を調節するために、多孔性樹脂膜中に顔料を含んだものが好ましい。

【0033】また、印刷はサーマルヘッドによるフィルムの穿孔部分をインキが通過することにより行われるが、セルが閉じた状態ではインキが通過することができない。しかし、感熱孔版印刷用インキは一般にW/O系エマルションであり、多孔性樹脂膜の一部がこれらの成分で実質的に破壊され皮膜状でなくなることにより、この問題は解決できる。セルは閉じた状態でないほうが望ましい。

【0034】セルの形成は、単独では上記特性を示さなくて混合することにより上記特性を示す物質も使用可能である。形成時又は形成後、機械的あるいは化学的手段により皮膜の一部分を破壊する手段によってもよい。実際には、本発明の感熱孔版印刷用マスターを製造するには、泡によって形成された多孔性樹脂膜を熱可塑性樹脂フィルム上に形成するのがよい。

【0035】多孔性樹脂膜材料の主成分となるプラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビ

ニリデン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニル-塩化ビニリデンコポリマー、塩化ビニル-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー等のようなビニル系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸系プラスチック、ジエン系プラスチック、ポリブチレン、ナイロン等のポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、(メタ)アクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、フッソ系樹脂、ポリウレタン系プラスチック、各種天然プラスチック、天然ゴム系プラスチック、各種熱可塑性エラストマー、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、アセチルブロピルセルロース等のセルロース誘導体等、微生物プラスチックなどや、これらのポリマーを含むコポリマーなどが挙げられる。その他、各種脂肪酸、ワックスなど各種炭水化物、各種タンパク質も使用できる。

【0036】本発明のマスターの製造方法は、熱可塑性樹脂フィルムの表面に多孔性樹脂膜を形成する流動性組成物を塗工し、次に多孔性繊維膜を積層し、乾燥する。多孔性樹脂膜を形成する第1の形成方法には、①泡沫を含有する流動性組成物、②互いに接することにより気体が発生する2種以上の成分のうち一方の成分を含む流動性組成物、あるいは③1気圧より高い気圧下で気体を溶解せしめた流動性組成物が用いられるが、これには前記多孔性樹脂膜材料の他、下記の成分などが添加される。

【0037】(i) 液の粘度向上剤として、CMC、ポリビニルアルコール、グリセリン、グリコール類アルギン酸ソーダなど。

(ii) 存在の形態として無溶剤系、溶剤系(溶解、分散)、水系(溶解、分散)、エマルション系など。

(iii) 泡の安定を良くしたり、皮膜の形成を容易にしたり、強度を大きくしたり、特性を変えるために、粉体、顔料、揮発性の少ない流動体などを含むこともできる。粉体、顔料としては各種有機、無機の粉体、などが用いられる。揮発性の少ない流動体としては油脂、オイル、可塑剤、活性剤などが用いられる。

(iv) 起泡性を良くするための界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性イオン系、非イオン系が使用される。中でもアニオン系が起泡性の点で好ましい。

特に高級アルコール硫酸エステルなどの高級アルコール系が、起泡性、泡安定性の点で優れている。水系の場合の水に対する添加量は、0.001ないし0.1重量%である。卵白、サボニン、ゼラチンなども泡安定性を良くするものである。

【0038】第1の形成方法で形成したマスターには、図2及び図8記載の形状の多孔膜が形成される。また、本発明の感熱孔版印刷用マスターは、サーマルヘッドによる穿孔後に穿孔部の背後に多孔性樹脂膜の少なくとも一部が残るものであることが好ましい。穿孔後に穿孔部

の背後に多孔性樹脂膜が残ることによって、インキ転写量が制御され、印刷物の裏汚れが抑制される。従って、本発明の感熱孔版印刷用マスターのサーマルヘッドによる穿孔後の模式断面は、例えば図11で示される。図11において、1は熱可塑性樹脂フィルム、4は多孔性樹脂膜、5は熱可塑性樹脂フィルム熱穿孔部、7は多孔性繊維膜、7aは多孔性繊維膜を構成する構成要素を、それぞれ示す。

【0039】泡によって構成された多孔性樹脂膜を形成させるには、下記のような方法が採用される。

①水などの液体に、前記の多孔性樹脂膜を形成する物質、界面活性剤、その他を加え、アジテータ、ミキサーなどで攪拌、発泡させ、塗工し、乾燥する。発泡の手段として攪拌以外に化学反応も利用できる。例えば炭酸水素ナトリウムと酒石酸などの酸の反応、硫酸アルミニウムと炭酸水素ナトリウムの反応などの泡が消えないうちに塗工し、乾燥する。塗工液の処方、攪拌条件などはいくつかの実験により決定される。塗工にはエアドクタ、ブレード、トラスファロール、ロッド、リバースロール、グラビア、ダイ、ノッチバー、ファウンテンなどの各種方式のコーティングが用いられる。乾燥条件としては熱可塑性樹脂フィルムに悪影響を与えないことが必要で、乾燥温度も60°C以下が望ましい。

【0040】②50°Cから60°C位で流動性を示す、例えばワックス、ポリエチレングリコールなどを発泡させ、塗布後冷却して固める。

【0041】③エネルギーにより窒素、炭酸ガス、水蒸気、酸素、水素などの気体を発生する発泡剤を含む組成物流動体を塗工し、熱、光、電磁波、放射線、電気などのエネルギーにより気体を発生させ、泡の部分を固体化する。この場合、多孔性樹脂膜形成後に発泡させてもよい。流動体中に含まれたカプセルが溶解し又は熱、他のエネルギーの作用でやぶれ、化学的、物理的作用により気体を発生せしめてもよい。カプセルが熱などにより膨らんだものを泡として利用してもよい。ドライアイスの気化による炭酸ガス、ジアゾ化合物に光を当てるこにより発生する窒素なども利用できる。

【0042】④互いに接することにより気体が発生する2種以上の成分のうちの、少なくとも1種をフィルムに加工しておき、残りの成分を含む液を塗工し気体を発生せしめてよい。例えば炭酸水素ナトリウムと、少量のCMC、ポリビニールアルコール、ゼラチン、アルギン酸ソーダなどの成膜機能を有する物質を含む水溶液をフィルムに塗布し、乾燥し、その後、酒石酸、硫酸アルミニウム及び多孔性樹脂膜形成材料などを含む液をその上に塗工して炭酸ガスの泡を発生せしめ、乾燥して目的の多孔性樹脂膜を形成する。

【0043】⑤液中に高圧下で空気などの気体を溶解せしめ、その後常圧下でフィルムに塗工することにより泡を発生せしめ、乾燥して目的の多孔性樹脂膜を形成す

る。

【0044】本発明の感熱孔版印刷用マスターの多孔性樹脂膜の第2の形成方法は、フィルム上に樹脂溶液を塗布し、溶剤が揮発する際の蒸発潜熱により塗液上の雰囲気を冷却、凝結した貧溶媒を塗液中に取り込ませ、多孔性樹脂膜を形成させることによるものである。即ち、まずフィルム上に樹脂溶液を塗布し、乾燥させる。このとき溶剤が揮発する際の蒸発熱により塗液が冷却され、これによって塗液上の雰囲気が冷却される。冷却されたことによって雰囲気中の貧溶媒が凝結し、塗液中に取り込まれる。その結果、樹脂溶液中に取り込まれた貧溶媒が樹脂を析出させることによって、多孔性樹脂膜が形成される。

【0045】望ましい樹脂溶液の濃度は使用する材料によって異なるが、溶液中の樹脂濃度が低すぎると乾燥中に多孔性樹脂膜が壊れやすく、空隙の不足あるいは多孔性樹脂膜の厚みのムラが生じやすい。逆に、溶液中の樹脂濃度が高いと樹脂溶液中に貧溶媒を取り込みにくくなり、多孔性樹脂膜が形成されにくく、あるいは形成されても孔径が小さくなり所望の特性は得られにくい。

【0046】多孔性樹脂膜の平均孔径は膜のフィルムに近い部分ほど小さくなり、またこの傾向は多孔性樹脂膜が厚いほど顕著になり、均一な孔径を得ることが困難になる。そこで孔径をより均一にするために、樹脂溶液中にあらかじめ樹脂に対する貧溶媒を添加しておいても良い。一般に貧溶媒の添加量が多いほど径が大きく、均一な多孔性樹脂膜が形成される。しかし、貧溶媒の添加量を過剰にした場合、塗布前に溶液中の樹脂が析出してしまって、樹脂の溶解特性によって樹脂の析出しない範囲で貧溶媒の添加量を決める。このとき良溶媒は相対的に貧溶媒より低温で蒸発しやすい組み合わせが必要である。良溶媒と貧溶媒をそれぞれ一種ずつ用いる場合には、良溶媒の沸点は相対的に貧溶媒の沸点より低くなければならない。良溶媒と貧溶媒の選定は任意であるが、一般には沸点差が15~40°Cである場合に所望の特性を持つ多孔性樹脂膜が形成されやすい。沸点差が10°C未満の場合には、両溶媒の蒸発時間差が小さく、形成される膜が多孔性構造になりにくい。貧溶媒の沸点が高すぎる場合には、乾燥に時間がかかり生産性に劣るため、貧溶媒の沸点は100°C以下であることが望ましい。

【0047】多孔性樹脂膜の平均孔径の大きさは雰囲気中の貧溶媒の影響を受け、一般にその濃度が高いほど凝結量が多くなり、平均孔径は大きくなる。しかし、平均孔径の大きさへの寄与率は、樹脂液中の貧溶媒量によって著しく変化し、一般に貧溶媒の樹脂液中の添加量が多い程、雰囲気中の貧溶媒の濃度の影響が小さくなる。

【0048】多孔性樹脂膜形成を容易にするために、加湿器や霧吹き等によって貧溶媒の蒸気や微粒子をフィルム上の塗布液上に吹き付けても良い。吹き付ける貧溶媒の粒子径を変えることによって、多孔性樹脂膜の孔径を

11

変えることができる。樹脂液塗布前にフィルム上に気化装置、霧吹き装置等によって貯溶媒を与えておくことは多孔性樹脂膜とフィルムの接点を少なくし、サーマルヘッドによる穿孔性を向上させる効果がある。

【0049】一般には貯溶媒として水またはアルコールが用いられることが多い。乾燥条件としてはフィルムに悪影響を与えないことが必要で、乾燥温度も60°C以下*

12

*が望ましい。

【0050】表1及び表2に代表的な樹脂について良溶媒、貯溶媒、及びその沸点を示す。なお、表中、○は良溶媒を×は貯溶媒を表す。

【0051】

【表1】

樹脂 溶剤/沸点(°C)	ポリ塩化 ビニル 樹脂	塩化ビニル 酢酸ビニル コポリマー	ポリ ブチ レン	ポリ スチ レン	アクリロ ニトリル ースチレン コポリマー	ABS 樹脂
メチルアルコール/64.5	×	×	×	×	×	×
エチルアルコール/78.3	×	×	×			×
酢酸エチル/77.1		○	×	○	○	
アセトン/56.5	○	○	×	○	○	○
メチルエチルケトン/79.6	○	○	×	○	○	○
ジエチルエーテル/34.5	×			×	×	×
テトラヒドロフラン/65-67	○	○	○	○		
ヘキサン/68.7	×	×	○	×	×	
ヘプタン/98.4	×	×	×	×	×	×
ベンゼン/80.1		×	○	○	○	○
トルエン/110.6		○	○	○	○	○
キシレン/139.1		○	○	○	○	○
クロロホルム/61.2		○	○	○	○	○
四塩化炭素/76.7		○	○			
水/100.0	×	×	×	×	×	×

【0052】

※※【表2】

樹脂 溶剤/沸点(°C)	メタクリル 樹脂	ポリ酢酸 ビニル	ポリカー ボネート	酢酸セル ロース系 樹脂	アクリル 系樹脂
メチルアルコール/64.5		○	×		×
エチルアルコール/78.3		×	×		×
酢酸エチル/77.1	○	○	×	○	○
アセトン/56.5	○	○	×	○	○
メチルエチルケトン/79.6	○	○	×	○	
ジエチルエーテル/34.5		×			
テトラヒドロフラン/65-67	○		○	○	
ヘキサン/68.7	×	×	×	×	×
ヘプタン/98.4	×	×	×	×	×
ベンゼン/80.1	○	○	○		○
トルエン/110.6	○	○	○	×	○
キシレン/139.1	○	○	○	×	○
クロロホルム/61.2	○	○	○	○	○
四塩化炭素/76.7			○	×	
水/100.0	×	×	×	×	×

【0053】各樹脂は2種以上を混合して用いても良い。良溶媒、貧溶媒も2種以上を用いても良い。樹脂溶液中には、必要に応じてフィラーを添加してもよい。この添加は、乾燥過程で生成する多孔性樹脂膜の形状、強度、孔径の大きさに影響を与えるものである。具体的には、酸化亜鉛、二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ等の無機化合物、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸メチル等の有機ポリマー粒子である。松本油脂製薬株式会社のマイクロカプセル、マツモトマイクロスフィアも有效地に利用できる。

【0054】本発明の多孔性樹脂膜には、本発明の効果を阻害しない範囲内で帯電防止剤、スティック防止剤、界面活性剤、防腐剤、消泡剤等を併用することができる。塗布する樹脂液の処方、塗布条件、乾燥方法等はいくつかの実験により決定される。塗布にはブレード、トランスファーロール、ワイヤーバー、リバースロール、グラビア、ダイ等の各種方式のコーティングが用いられる。

【0055】本発明の感熱孔版印刷用マスターの多孔性樹脂膜の第3の形成方法は、2種以上の溶媒の混合液中に溶解している樹脂を、熱可塑性樹脂フィルム上に塗布し、その乾燥中に樹脂濃度が高くなることにより樹脂を析出させ、多孔性樹脂膜を形成するものである。この場合、混合溶媒は通常、樹脂に対する良溶媒と貧溶媒の混合液であることが好ましい。混合溶媒中の貧溶媒の割合が高い程、形成される多孔性樹脂膜の空隙の径が大きくなる傾向が見られるが、貧溶媒の割合を過剰にした場合、塗布前に溶液中の樹脂が析出してしまうので、樹脂の溶解特性によって樹脂の析出しない範囲で貧溶媒の割合を決める。第3の形成方法で形成されたマスターには、図3ないし7の形状の多孔膜が形成される。

【0056】混合溶媒の条件として、良溶媒が貧溶媒に対して相対的に低温で蒸発しやすい組み合わせが好ましい。良溶媒と貧溶媒をそれぞれ一種ずつ用いる場合には、良溶媒の沸点は相対的に貧溶媒の沸点より低いことが望ましい。良溶媒と貧溶媒の選定は任意であるが、一般には良溶媒の沸点が15~40°C低い場合に、所望の特性を持つ多孔性樹脂膜が形成されやすい。沸点差が10°C未満の場合には、両溶媒の蒸発時間差が小さく、形成される膜が多孔性構造になりにくいことが多い。貧溶媒の沸点が高すぎる場合には、乾燥に時間がかかり生産性に劣るため、貧溶媒の沸点は100°C以下であることが望ましい。3種以上の溶媒を用いても良い。この場合にも、樹脂溶液中の主な良溶媒の沸点が主な貧溶媒の沸点よりも15~40°C低いことが望ましい。

【0057】乾燥条件としてはフィルムに悪影響を与えないことが必要で、乾燥温度も60°C以下が望ましい。樹脂、良溶媒、貧溶媒には第2の形成方法と同じものを用いることができる。

【0058】各樹脂は2種以上を混合して用いても良い。樹脂溶液中には、必要に応じてフィラーを添加して

もよい。この添加は、乾燥過程で生成する多孔性樹脂膜の形状、強度、孔径の大きさに影響を与えるものである。具体的には、酸化亜鉛、二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ等の無機化合物、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸メチル等の有機ポリマー粒子である。松本油脂製薬株式会社のマイクロカプセル、マツモトマイクロスフィアも有效地に利用できる。

【0059】第2の形成方法の場合と同様に、本発明の多孔性樹脂膜には、本発明の効果を阻害しない範囲内で帯電防止剤、スティック防止剤、界面活性剤、防腐剤、消泡剤等などを併用することができる。塗布する樹脂液の処方、塗布条件、乾燥方法等はいくつかの実験により決定される。塗布にはブレード、トランスファーロール、ワイヤーバー、リバースロール、グラビア、ダイ等の各種方式のコーティングが用いられる。

【0060】本発明に使用される熱可塑性樹脂フィルムとしては、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等の従来より感熱孔版印刷用マスターに使用されているものが使用できるが、融解エネルギーが3~11cal/gのポリエステルフィルム（特開昭62-149496号公報参照）、結晶化度が30%以下のポリエステルフィルム（特開昭62-282983号公報参照）、ブチレンテレフタレート単位を50mol%以上含むポリエステルフィルム（特開平2-158391号公報参照）等の低エネルギーで穿孔可能なポリエステルフィルムが好ましい。フィルムの厚さは、0.5~10μm、更に好ましくは1.0~7.0μmである。0.5μm未満では薄すぎて樹脂液の塗布が困難であり、10μmを越えるとサーマルヘッドでの穿孔が困難となる。

【0061】本発明の感熱孔版印刷用マスターにおいても、フィルムの表面にサーマルヘッドとのスティック防止のためのスティック防止層を設けることができる。この場合、使用されるスティック防止剤としては、従来の感熱孔版印刷用マスターで一般的に使用されている物が使用出来る。例えばシリコーン系離型剤、フッ素離型剤、リン酸エステル系界面活性剤等が例示できる。

【0062】本発明の感熱孔版印刷用マスターにおいては、前述のようにして多孔性樹脂膜4を形成する樹脂液をフィルム表面に塗布し、樹脂膜が乾燥する前に樹脂液表面に多孔性繊維膜7を重ね、乾燥し、多孔性繊維膜7を多孔性樹脂膜4とラミネートする。上記の様に、多孔性樹脂膜4が形成される過程で、繊維状物質からなる多孔性繊維膜7をその表面に積層することで、前記多孔性繊維膜7の多孔性空間には少なくとも多孔性樹脂膜4の構成要素が充填される。更に、フィルム1と多孔性繊維膜7のフィルム1側の面との間には、多孔性樹脂膜4の構成要素4aが存在することが好ましい。このようにすると、多孔性繊維膜7による繊維目の発生が防止される。なお、熱可塑性樹脂フィルム1上に多孔性樹脂膜4

15

の組成物を塗工し、多孔性繊維膜7を、その表面に積層するときに、多孔性繊維膜7の多孔性樹脂膜4に対する押しつけ力を弱くすると、図1～3、及び図10記載形態になる。また、多孔性樹脂膜4の厚さが多孔性繊維膜7の厚さより薄いものを積層し、上記押しつけ力を強くすると、図4記載の形態になる。多孔性樹脂膜4と多孔性繊維膜7の厚さが同じで、押しつけ力が強いと、図5記載の形態、多孔性樹脂膜4の厚さが多孔性繊維膜7より厚く、押しつけ力が弱いと、図6記載の形態、多孔性樹脂膜4の厚さが多孔性繊維膜7より厚く、多孔性樹脂膜4の厚さ方向の中央まで多孔性繊維膜7を押し込むと、図7記載の形態とすることができます。本発明の多孔性樹脂膜4は、インクの吐出量の制御、拡散等の他、多孔性繊維膜7を接着する役目も有している。

【0063】本発明の多孔性繊維膜を構成する繊維状物質は、薄葉紙等の様に互いに、樹脂等による接着あるいは、繊維同士の絡み合いや編み、熱溶着等により結合されている。本発明に使用される多孔性繊維膜の引張強度としては $0.5 \text{ kgf}/15 \text{ mm}$ 以上、より好ましくは $1 \text{ kgf}/15 \text{ mm}$ 以上であることが好ましい。 $0.5 \text{ kgf}/15 \text{ mm}$ より弱いと、充分な引張り強度のマスターが得られない。なお、本発明の感熱孔版印刷用マスターにおいて、繊維状物質からなる多孔性支持体を積層しない場合には、あるいは互いの繊維が結合していないフィラーを用いた場合には、引張り強度が弱く、印刷中に感熱孔版印刷用マスターに伸びや切れを発生し易くなる。

【0064】多孔性繊維膜としては、ガラス、セピオライト、各種金属などの鉱物繊維：羊毛、絹などの動物繊維：綿、麻などの植物繊維：スフ、レーヨンなどの再生繊維：ポリエチル、ポリビニルアルコール、アクリルなどの合成繊維：カーボンファイバーなどの半合成繊維：ウイスカ構造を有する無機繊維などの薄葉紙が挙げられる。この場合の繊維状物質の太さは穿孔直径、フィルムの厚さなどにより適当なものを選択する必要があるが、直径 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。直径が $1 \mu\text{m}$ より小さいと引張り強度が弱く、 $20 \mu\text{m}$ より大きいとインキの通過が妨げられて画像にいわゆる繊維による白抜けが現れたりする。繊維状物質の直*

塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体

(ユニオンカーバイト社製、VYHH)

ポリエチル繊維

(帝人社製、 0.15 デニール 、比重 1.4 として直径 $4 \mu\text{m}$)

酢酸エチル

からなる混合物をよくボールミルで分散し、厚さ $1.5 \mu\text{m}$ のポリエチルフィルムにロールコーティング用いて乾燥付着量として 3.5 g/m^2 に塗工し、多孔性繊維膜7を作成した。乾燥温度は 50°C とした。得られた多孔性繊維膜7をポリエチルフィルムより剥離し、その面を多孔性樹脂膜4にラミネートした。上記処方で作成し※50

16

* 径はデニールと比重から円直径に換算してもよい。また、繊維状物質の長さは $0.1 \sim 20 \text{ mm}$ が適当であり、これより長いと分散が均一に行ない難くなる。

【0065】本発明の感熱孔版印刷用マスターにおいては、フィルムと繊維状物質との関係では、フィルムをサーマルヘッドで穿孔したとき、その孔1個について繊維状物質が2～7本横切っているようになっていることがより好ましい。穿孔部分を横切る繊維状物質が2本より少ないとインキの通過を妨げる効果が少なく裏移り防止効果が小さくなり、7本より多いとインキの通過を妨げる効果が大きくなり過ぎ、印刷画像がかすれたりするトラブルが発生する。繊維状物質の2本以上7本以下が横切る穿孔数の割合は穿孔部分の80%以上が望ましく、顕微鏡写真より無作為に選んだ100個の穿孔で判定する。繊維状物質の一部分でも穿孔にかかっていれば1本と判定する。

【0066】本発明においては、引張り強度の強い繊維からなる多孔性繊維膜を、引張り強度が比較的弱い多孔性樹脂膜に一部又は全部を含ませたので、マスターの印刷時の伸びを防止できる。また、フィルムと繊維からなる支持体との間に、多孔性樹脂膜が存在するため、繊維が重なり接着剤が集積し、サーマルヘッドによる穿孔の阻害がない。更に、多孔性樹脂膜でインクを均一に分散するので、繊維の重なりによる印刷むらを発生しない。

【0067】

【実施例】次に実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。ここでの部は重量基準である。

【0068】実施例1～5

フィルムとして厚さ $2 \mu\text{m}$ の2軸延伸されたポリエステルを用いた。表3に示した処方の液をホモミキサーを用いて泡立て、その泡をエアナイフコーティング用い、該フィルム上に塗工、その上に下記処方の多孔性繊維膜7をラミネートし、 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ にて乾燥した(実施例1～4)。実施例5はホモミキサーを用いず、発泡する泡を塗工し、多孔性繊維膜7をラミネートし、乾燥した。乾燥後の付着量は $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ であった。なお、表3中において、数値は部数を示す。

【0069】また、実施例1～5では、

1部

2部

8部

※た多孔性繊維膜の引張強度を測定したところ、 $1 \text{ kgf}/15 \text{ mm}$ であった。

【0070】更に、前記フィルムの反対面に、熱溶融したフィルムがサーマルヘッドにステックするのを防止するため、及び帯電防止を目的として、シリコーン樹脂とカチオン系帯電防止剤の混合物を、乾燥後の付着量約

17

0.05 g/m²になるように塗工した。コシの強さはローレンツェンスティフィネスステスターで測定した。また、搬送性及び画像（印刷むら）はリコー社製の孔版印刷機アリポートVT-1730及びそのインキでテストし *

18

*た。評価結果をまとめて表4に示す。
【0071】
【表3】

	実施例				
	1	2	3	4	5
ポリビニールアルコール	15	5	-	15	30
ポリエチレングリコール (分子量6000)	15	25	20	15	-
カゼイン	-	-	10	-	-
サボニン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高級アルコール硫酸エステル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化亜鉛	-	-	-	5	-
硫酸アルミニウム	-	-	-	-	10
炭酸水素ナトリウム	-	-	-	-	20
水	970	970	970	970	970

【0072】比較例1

縦横方向とも1.5倍以上に延伸され且つ厚さが20μm以下の熱可塑性樹脂フィルム（特開昭54-33117号公報に開示されている延伸されたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ナイロンなど）を感熱孔版印刷用マスターとして用い、実施例1と同様にして製版印刷に供した。

【0073】比較例2

天然麻（アバカ）繊維と合成繊維とを混抄したものを支※

※持体とし、これに0.5~5μm厚の延伸させた熱可塑性樹脂フィルムを貼り合わせて感熱孔版印刷用マスターとして用い、実施例1と同様にして製版印刷に供した。

【0074】比較例3

実施例1と同様にして多孔性樹脂膜のみをポリエステルフィルム上に形成し、感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0075】これら実施例及び比較例の感熱孔版印刷用マスターの評価結果をまとめて表4に示す。

【0076】

【表4】

	コシ (ミリニュートン)	搬送	画質 (印刷むら)	印刷 伸び
実施例1	193	可	良	良
実施例2	211	可	良	良
実施例3	174	可	良	良
実施例4	239	可	良	良
実施例5	255	可	良	良
比較例1	≤60	不可		
比較例2	115	可	繊維目あり	良
比較例3	140	可	良	不可

* ここで、画質（印刷むら）が「良」とは、目視で繊維目が無いことをいう。
また、印刷伸びが「良」とは、マスターの伸びがほとんど無いことをいう。

【0077】

実施例6

セルロースアセテートブチレート（軟化点 131°C）	5部
（イーストマンコダック社製 CAB 381-20）	
メチルエチルケトン（沸点 79.6°C）	85部
水（沸点 100.0°C）	5部
メチルアルコール（沸点 64.5°C）	5部

上記組成の液を攪拌溶解し、静置し十分消泡してから 30 * 脂膜4の表面状態は、図12に模式的に示される。フィ 0°C、50%RH 霧囲気中で、3.5 μm 厚の2軸延伸 ルム1の多孔性樹脂膜4を形成したのと反対面に、熱溶 ポリエステルフィルムの上にワイヤーバー（0.6 mm 融したフィルムがサーマルヘッドにスティックするの 径）にて均一塗布し、更にその上に実施例1と同様にして 防止するため、及び帯電防止を目的として、シリコーン 作成した多孔性繊維膜7をラミネートした。これをそ 樹脂とカチオン系帯電防止剤の混合物を、乾燥後の付着 のまま1分間放置した後で50°C乾燥ボックスで2分間 量約0.05 g/m²になるように塗布し、本発明の感 放置し乾燥させることにより、フィルム1上に多孔性樹 热孔版印刷用マスターを得た。

脂膜4を形成した。フィルム1側から見たこの多孔性樹*

脂膜4の表面状態は、図12に模式的に示される。フィルム1の多孔性樹脂膜4を形成したのと反対面に、熱溶融したフィルムがサーマルヘッドにスティックするのを防止するため、及び帯電防止を目的として、シリコーン樹脂とカチオン系帯電防止剤の混合物を、乾燥後の付着量約0.05 g/m²になるように塗布し、本発明の感热孔版印刷用マスターを得た。

【0078】

実施例7

セルロースアセテートブチレート（軟化点 131°C）	5部
メチルエチルケトン（沸点 79.6°C）	60部
水（沸点 100.0°C）	30部
メチルアルコール（沸点 64.5°C）	5部

上記実施例6と同じ条件にて多孔性樹脂膜及び多孔性織

維膜を形成し、本発明の感熱孔版印刷用マスターを得 ※ 【0079】

実施例8

セルロースアセテートブチレート（軟化点 131°C）	5部
メチルエチルケトン（沸点 79.6°C）	85部
水（沸点 100.0°C）	5部
メチルアルコール（沸点 64.5°C）	5部

上記組成の液を攪拌溶解し、静置し十分消泡してから、★50★30°C、50%RH 霧囲気中で、3.5 μm 厚の2軸延

21

伸ポリエステルフィルム上にワイヤーバー(0.6mm
径)にて均一塗布し、塗布面に加湿器(HITACHI
Humidifier UV-107D)から10cmの距離で15秒間、水の微粒子を接触させた。その上に実施例1と同様にして作成した多孔性繊維膜7をラミネートした。これを1分間放置した後で50°C乾燥ボックス

実施例9

塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー(軟化点 78°C) (ユニオンカーバイド社製 VYHH)	3部
アセトン(沸点56.5°C)	20部
エチルアルコール(沸点78.3°C)	8部

上記組成の液を攪拌溶解し、静置し十分消泡してから、20°C、50%RH雰囲気中で、3.5μm厚の2軸延伸ポリエステルフィルムの上にワイヤーバー(1.0m
m径)にて均一塗布した。その上に実施例1と同様にして作成した多孔性繊維膜7をラミネートした。これを50°C乾燥ボックスで2分間放置し乾燥させることにより、フィルム上に多孔性樹脂膜4を形成した。フィルム1側から見たこの多孔性樹脂膜4の表面状態は、図13に模式的に示される。フィルムの多孔性樹脂膜を形成し

たのと反対面に、実施例6と同様に、シリコーン樹脂と*

実施例11

塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー(軟化点 83°C) (ユニオンカーバイド社製 VAGD)	3部
メチルエチルケトン(沸点79.6°C)	17部
メチルアルコール(沸点64.5°C)	9部

上記実施例9と同じ条件にて多孔性樹脂膜及び多孔性織

★た。

維膜を形成し、本発明の感熱孔版印刷用マスターを得 ★ 【0083】

実施例12

セルロースアセテートブチレート(軟化点 131°C)	3部
アセトン(沸点56.5°C)	20部
水(沸点100.0°C)	5部
シリカ粉末	0.3部

上記実施例9と同じ条件にて多孔性樹脂膜及び多孔性織

☆た。

維膜を形成し、本発明の感熱孔版印刷用マスターを得 ☆ 【0084】

実施例13

ポリビニルブチラール(軟化点 87°C) (電気化学工業社製 PVB 3000-2)	8部
エチルアルコール(沸点78.3°C)	69部
水(沸点100.0°C)	23部
アクリル酸スチレンコポリマー(軟化点65°C) (ジョンソンポリマー社製 J 679)	1.2部

上記組成の液を攪拌溶解した後、酸化チタン(ルチル)1.6部を添加し、これをボールミルにて1時間分散させる。分散後、上記実施例9と同じ条件にて多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を形成し、本発明の感熱孔版印刷用マスターを得た。

◆【0085】実施例14

実施例7の多孔性繊維膜の代りに、孔版印刷機プリポートVT3820〔(株)リコー製〕指定のマスター(VT IIマスター)の支持体を用いた。

◆ 【0086】

比較例4

アクリル酸スチレンコポリマー(軟化点 47°C) (O/Wエマルション 樹脂成分43%)	16部
---	-----

23

(ジョンソンポリマー社製 J 840)
 水(沸点100.0°C)
 シリカ粉末

特開平4-7198号公報に開示されている上記組成の液を均一に分散した後、上記実施例9と同じ条件にて多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を形成し、比較例の感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0087】比較例5

実施例6～9、11、12及び比較例4に用いた3.5 μm厚の2軸延伸ポリエチルフィルムの片面に、実施例6と同様にシリコーン樹脂とカチオン系帯電防止剤の混合物を、乾燥後の付着量約0.05g/m²になるように塗布し、感熱孔版印刷用マスターを得た。*

比較例8

セルロースアセテートブチレート(軟化点 131°C)	5部
メチルエチルケトン(沸点79.6°C)	60部
水(沸点100.0°C)	30部
メチルアルコール(沸点64.5°C)	4部
ポリエチル繊維(帝人社製、0.15デニール、 比重1.4として直径4μm、繊維長1mm)	1部

上記実施例6と同じ条件にて多孔性樹脂膜を形成し、比較例の感熱孔版印刷用マスターを得た。本比較例のマスターでは、繊維は互いに結合されず、多孔性樹脂膜内に単に分散されているにすぎない。フィルムより多孔性樹脂膜を剥離し、多孔性樹脂膜の引張強度を測定したところ、0.4kgf/15mmであった。

【0091】<評価>以上得られた感熱孔版印刷用マスターについて、樹脂の軟化点、多孔性樹脂膜平均孔径、面積率1及び2、コシの強さを下記の方法で測定し、且つ強度、穿孔感度、画質、裏汚れを(株)リコー製の孔版印刷機プリポートVT3820及びそのインキ(VT600 II、lot no. 960604-22)を用いて試験し、下記の基準で評価した。製版印刷は20°C、60%RH環境で印加パルス幅を7%標準状態より長く設定して、印刷速度3速で行った。但し、実施例10に限り印加パルス幅を標準状態にして評価した。それらの結果を表5に示す。

【0092】(イ)樹脂の軟化点

熱応力歪測定装置TMA/SS150C(セイコー電子工業社製)を用いて測定した。

【0093】(ロ)多孔性樹脂膜平均孔径

1000倍でフィルム面から撮影した電子顕微鏡表面写真的孔部をトレーシングペーパーを用いてマーキングし、LA-555D(株)ピアス製)を用いて画像処理し、各孔径を真円に換算し、その平均値とした。

【0094】(ハ)面積率1

面積率1は各孔径を真円に換算した時の、直径が5μm以上の孔の開口面積の合計の、多孔性樹脂膜全表面積中の割合であり、1000倍で撮影した電子顕微鏡表面写真的孔部をトレーシングペーパーを用いてマーキング

*【0088】比較例6

7.0μm厚の2軸延伸ポリエチルフィルムの片面に、実施例6と同様にシリコーン樹脂とカチオン系帯電防止剤の混合物を、乾燥後の付着量約0.05g/m²になるように塗布し、感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0089】比較例7

10 実施例7と同様にして、ただ多孔性樹脂膜のみを形成し、感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0090】

※し、LA-555D(株)ピアス製)を用いて画像処理して、各孔径を真円換算して求めた。

【0095】(ニ)面積率2

面積率2は、真円換算時の直径が5μm以上の孔の開口面積の合計の、多孔性樹脂膜全開口面積中の割合であり、1000倍で撮影した電子顕微鏡表面写真的孔部をトレーシングペーパーを用いてマーキングし、LA-555D(株)ピアス製)を用いて画像処理して、各孔径を真円換算して求めた。

30 【0096】(ホ)コシの強さ

ローレンツエンスティフネステスターで測定した。

【0097】(ヘ)強度

サーマルヘッドで走行させたときに多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜が剥がれないものを○、僅かに剥がれのあるものを○で示した。

【0098】(ト)穿孔感度

マスターのフィルム部分がサーマルヘッドによって、全く正常に穿孔されるものを○、穿孔されるが部分的に穿孔径が小さくなるものを○、部分的に穿孔されないものを△、ほとんど穿孔されないものを×で示した。

【0099】(チ)画質

印刷画像を肉眼で観察し、にじみやカスレ、濃度ムラが現行マスター(株)リコーVT-IIマスター)よりも優れるものを○、現行マスターと同等であるものを○、現行マスターよりも劣るものを×で示した。

【0100】(リ)裏汚れ

印刷物を肉眼で観察し、現行マスター(株)リコーVT-IIマスター)よりも優れるものを○、現行マスターと同等であるものを○、現行マスターよりも劣るものを×で示した。

25

26

【0101】(ヌ) 画像濃度

印刷物の画像濃度を Macbeth 社製 RD914 濃度計にて測定し、その実測値を示した。

【0102】(ル) 印刷伸び

* 1000枚印刷を終了した後に、マスターの伸び無しを◎、伸びがあるものを×で示した。

【0103】

* 【表5】

	多孔性樹脂膜					マスター			印刷品質			
	平均孔径 (μm)	密度 g/cm³	面積率 1 (%)	面積率 2 (%)	強度	厚み μm	コシ (mN)	穿孔 感度	印刷 伸び	画質	裏 汚れ	画像 濃度
実施例6	10	0.8	60	93	◎	31	112	○	◎	○	○	0.97
実施例7	12	0.5	65	96	◎	31	111	◎	◎	◎	◎	1.05
実施例8	15	0.6	65	98	◎	32	109	◎	◎	○	○	1.01
実施例9	8	0.3	40	93	○	33	112	◎	◎	◎	◎	1.12
実施例10	8	0.3	40	93	○	35	106	◎	◎	◎	◎	1.22
実施例11	18	0.5	38	95	◎	40	123	◎	◎	◎	◎	1.08
実施例12	1.7	0.5	7	75	○	31	120	○	◎	○	◎	0.81
実施例13	3.2	0.7	12	80	◎	30	109	◎	◎	◎	◎	1.10
実施例14	12	0.5	65	98	◎	52	131	◎	◎	◎	○	1.08
比較例4	0.1	0.7	0	0	○	32	115	△	◎	×	◎	0.18
比較例5	-	-	-	-	-	3.5	1	○	×	◎	◎	0.93
比較例6	-	-	-	-	-	7	6	×	×	×	×	0.10
比較例7	12	0.5	65	96	◎	12	11	◎	×	◎	◎	1.05
比較例8	12	0.5	65	96	◎	23	40	◎	×	○	◎	1.00

【0104】

実施例15

ポリビニルブチラール（軟化点 87°C）
(電気化学工業社製 PVB3000-2)

エチルアルコール

4部

水

35.5部

針状硅酸マグネシウム

11.5部

(水沢化学社製、エードプラスSP)

0.8部

ポリビニルブチラール樹脂をエチルアルコール及び水の混合液中に溶解後、針状硅酸マグネシウムを添加し、ボールミルで十分分散混合した。沪過して塗布液とした。この塗布液を、厚さ3.5 μmの2軸延伸ポリエステルフィルム上に、ワイヤーバー塗布方式で均一塗布した。更に、実施例1と同様にして作成した多孔性繊維膜を、その上にラミネートした。これを50°Cの熱風中に3分間乾燥して、ポリエステルフィルム上に多孔性樹脂膜を形成した。ワイヤーの径0.6mm、0.8mm、1.0mm、1.2mm、1.4mmのワイヤーバーを用いて、多孔性樹脂膜の付着量を変えたサンプルを作成した。ここで面積率1は、35%~43%であった。また、多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を有してなる支持体の通気性はそれぞれ $62 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $53 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $57 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $48 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ である。

※² · 秒、 $39 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、コシの強さ 65 mN で、裏移りのない十分な画像濃度が得られた。コシの強さと画像濃度との関係を図14の①に示した。

【0105】ここで通気性の測定は、孔版印刷機プリボ40ート VT3820 [(株)リコー製品]で $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のベタ部のチャートを読みませ、同ベタと対応する穿孔をサンプルに施し、次いで Permeameter [通気性試験機；(株)東洋精機製作所製品]にて測定した。また、フィルム面開口面積率は、光学顕微鏡にてフィルム面の拡大写真を撮影(倍率100倍)し、次いで普通紙複写機イマジオMF530 [(株)リコー製]にて拡大コピー(200%)する。コピーした物にOHPフィルムを重ね合わせ、OHPフィルムに開口部をマーキングする。マーキングしたOHPフィルムをスキャナー(300DPI・256階調)にて読み取り、

27

画像レタッチソフト・Adobe Photoshop
2. 5 Jを用い、2値化する。その後、画像解析フリーウェアソフト・NIH imageにて、マーキング*

実施例16

ポリビニルブチラール（軟化点 87°C）
(電気化学工業社製 PVB 3000-2)
エチルアルコール
水

上記処方にて、実施例15と同様に多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を形成した。ここで面積率1は、33%~40%であった。また、多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を有してなる支持体の通気性は $6.0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $3.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $2.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $2.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $1.7 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ に低下した。コシの強さと画像濃度の関係について図14の②に示した。

図14から判るように、フィラーを添加した本発明の感※

実施例17

ポリビニルアセタール
エチルアルコール
水
板状珪酸マグネシウム（タルク）
(日本タルク社製ミクロエースP4)

ポリビニルアセタールの樹脂溶液に、板状珪酸マグネシウムを添加後、ポールミルにて分散混合した。厚さ1.5 μmの2軸延伸ポリエスチルフィルム上に、実施例15と同様にワイヤバーにて均一塗布した。その後、更に実施例1と同様にして作成した多孔性繊維膜をその上にラミネートとした。ラミネート後、直ちに50°Cの熱風中で3分間乾燥して、多孔性樹脂膜を作成した。こ★

実施例18

ポリビニルアセタール
エチルアルコール
水

実施例6と同様に多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を作成した。ここで面積率1は、61%~72%であった。多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を有してなる支持体の通気性はそれぞれ $5.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $3.9 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $2.8 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $1.9 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ で、コシの強さが増すにつれて低下した。コシの強さと画像濃度の関係について、図14☆40

実施例19

ポリカーボネイト
ポリビニルブチラール
テトラヒドロフラン
エチルアルコール
チタン酸カリュウム系ウイスカ
(大塚化学社製、トフィカY)

ポリカーボネイトをテトラヒドロフラン、エチルアルコール混合液に溶解し、更に多孔性樹脂膜と熱可塑性樹脂フィルムの接着改良材としてのポリビニルブチラールを◆50

28

*した開口部の画像面積率を測定する。
【0106】

4部

35.5部
11.5部

※熱孔版印刷用マスターはコシの強さが上がっても、画像濃度はほとんど変化無い。しかし、フィラーを添加しない本例では、コシの強さが上がるにつれて画像濃度が低下した。これは多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜からなる支持体の通気性が小さくなり、インキの通りが低下したためであった。
【0107】

2部
1.8部
1.3部
0.4部

★ここで面積率1は、65%~76%であった。多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を有してなる支持体の通気性はそれぞれ $5.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $6.0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $5.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $4.6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、 $3.7 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ で、コシの強さと画像濃度の関係を図14の③に示した。

【0108】

2部
1.8部
1.3部

☆の④に示した。実施例17より板状珪酸マグネシウムの添加によりコシの強さが上がっても、画像濃度が高いことが判る。しかし、フィラーを添加しない本例では、コシの強さが上がるにつれて、画像濃度が急激に低下する。この現象は、面積率1が低く多孔性樹脂膜が十分できていないことを示す。

【0109】

2部
1.1部
2.8部
3.8部
0.4部

◆添加溶解した樹脂液にチタン酸カリュウム系ウイスカを添加して、ポールミルで十分分散混合して塗布液とする。3.5 μm厚の2軸延伸フィルム上に、1.0 mm

29

ワイヤーを用いて均一に塗工し、その後、更に実施例1と同様にして作成した多孔性繊維膜をその上にラミネートとした。面積率1は、4.4%、多孔性樹脂膜及び多孔性繊維膜を有してなる支持体の通気性は、 $142\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ であった。印刷物の裏移りが少なく、コシの強さ10mN、画像濃度1.05を示す感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0110】実施例20

フィルム上に多孔性樹脂膜を塗布する雰囲気を、23°C、30%RH及び23°C、90%RHとした以外は、実施例15と同様にし、本発明の感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0111】それぞれのマスターを、同条件にて製版し、2000枚印刷したところ、23°C、90%RHの雰囲気で作成した感熱孔版印刷用マスターには、いずれも多孔性樹脂膜の剥離が発生していた。

【0112】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、コシ及び引張り強度の強い良質の画質が得られる感熱孔版印刷用マスターが得られる。また、引張り強度の強い繊維からなる多孔性繊維膜を、引張り強度が比較的弱い多孔性樹脂膜上にラミネートしたので、マスターの印刷時の伸びを防止できる。更に、フィルムと繊維状物質からなる多孔性繊維膜との接着を多孔性樹脂膜が行うため、繊維が重なり接着剤が集積し、サーマルヘッドによる穿孔の阻害がない。その上、多孔性樹脂膜でインクを均一に分散するので、繊維の重なりによる印刷むらを発生しない。

【0113】請求項2の発明によれば、上記の効果に加えて、フィルムと繊維状物質からなる多孔性繊維膜との間に多孔性樹脂膜が存在するため、多孔性繊維膜による繊維目の発生が防止される感熱孔版印刷用マスターが得られる。

【0114】請求項3の発明によれば、前記多孔性樹脂膜の溶剤成分の全量が蒸発する前に前記多孔性繊維膜を積層することから、前記多孔性繊維膜の多孔性空間内には、前記多孔性樹脂膜の構成要素の少なくとも一部が充填された構成のマスターが得られる。また、多孔性樹脂膜と多孔性繊維膜とを接着するために接着剤等を使用しなくてすみ、製造工程を簡素化することができる。更に、接着剤を使用しないので接着剤によるインク吐出の

30
阻害の無いマスターを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感熱孔版印刷用マスターの一例の模式断面図である。

【図2】本発明の感熱孔版印刷用マスターの他の一例の模式断面図である。

【図3】本発明の感熱孔版印刷用マスターの更に他の一例の模式断面図である。

【図4】本発明の感熱孔版印刷用マスターの更に他の一例の模式断面図である。

【図5】本発明の感熱孔版印刷用マスターの更に他の一例の模式断面図である。

【図6】本発明の感熱孔版印刷用マスターの更に他の一例の模式断面図である。

【図7】本発明の感熱孔版印刷用マスターの更に他の一例の模式断面図である。

【図8】本発明の感熱孔版印刷用マスターの一例のうち多孔性樹脂膜の模式平面図である。

【図9】本発明の感熱孔版印刷用マスターの別の一例の斜視図である。

【図10】本発明の感熱孔版印刷用マスターの模式断面図である。

【図11】本発明の感熱孔版印刷用マスターのサーマルヘッドによる穿孔後の模式断面図である。

【図12】実施例6で得られた感熱孔版印刷用マスターの多孔性樹脂膜表面を示す模式図である。

【図13】実施例9で得られた感熱孔版印刷用マスターの多孔性樹脂膜表面を示す模式図である。

【図14】本発明の実施例15～18における感熱孔版印刷用マスターのコシの強さと画像濃度の関係を示す図である。

【符号の説明】

1 熱可塑性樹脂フィルム

3 多孔性樹脂膜開口部

4 多孔性樹脂膜

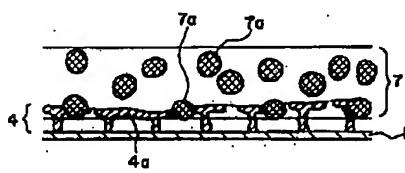
4a 多孔性樹脂膜を構成する構成要素

5 熱可塑性樹脂フィルム熱穿孔部

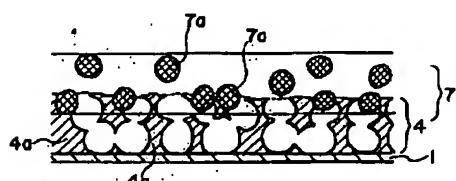
7 多孔性繊維膜

7a 多孔性繊維膜を構成する構成要素

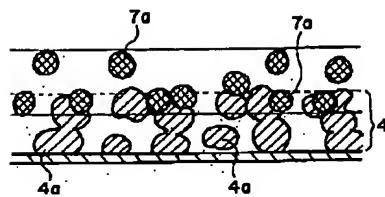
【図1】



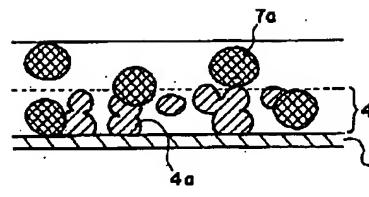
【図2】



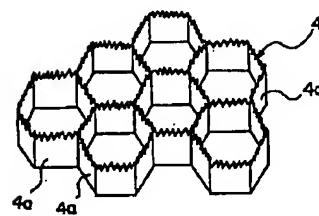
【図3】



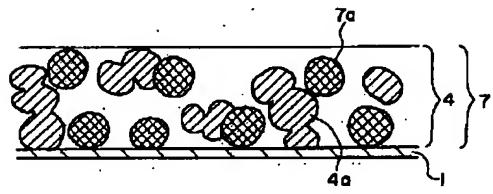
【図4】



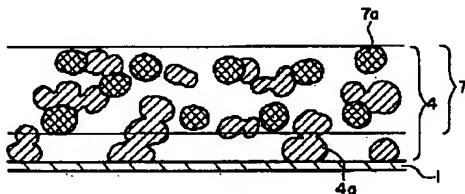
【図9】



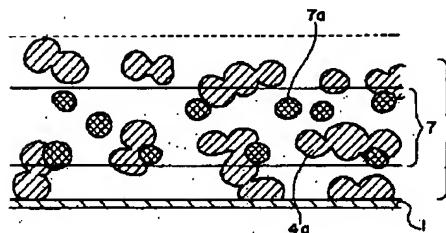
【図5】



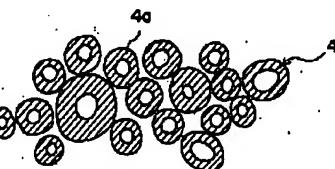
【図6】



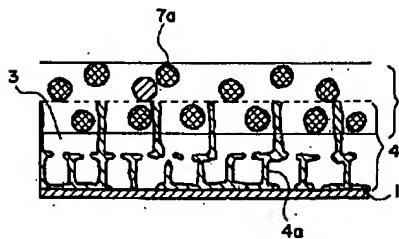
【図7】



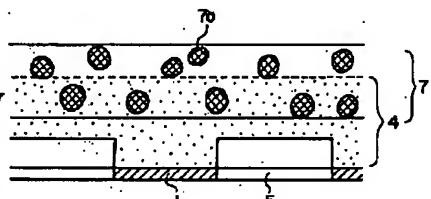
【図8】



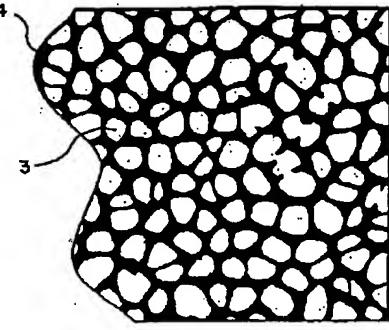
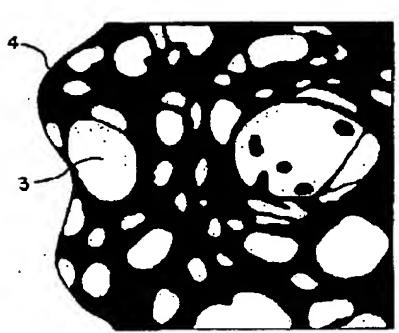
【図10】



【図11】



【図13】



【図14】

